

2023年3月31日

報告書

実施期間 2022年4月1日～2023年3月31日

容量低下バッテリーの再生技術に関する 共同研究

関西大学 化学生命工学部
教授 石川 正司
特命助教 副田 和位
修士1年生 石川 幸佑

概要

名称

容量低下バッテリーの再生技術に関する共同研究

実施期間

2022年4月1日～2023年3月31日

開発/調査 代表者

関西大学 化学生命工学部

教授 石川 正司

実施者

関西大学 化学生命工学部

教授 石川 正司

特命助教 副田 和位

修士1年生 石川 幸佑

目的

- ① リチウムドープ液による正極への選択的容量回復手法の検討

実施内容

- ① 使用済み電池を模擬した二極式フラットセル中におけるリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を用いたフルセルドープ
- ② 使用済みラミネートセル中におけるリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を用いたフルセルドープ
- ③ リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液、洗浄液（MTHP、THF）混入の際の充放電試験の確認
- ④ 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンの蒸発条件の調査
- ⑤ 再生処理プロセスの負極に対する影響の調査

成果

- ① 使用済み電池を模擬した二極式フラットセル中において、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドーブ液を用いることで、正極選択的にリチウムをドーブすることができた。
- ② ドーブ処理後、初回充電及びその後のサイクルについて、異常な値が確認された。リチウムドーブ液を完全に除去する必要がある。
- ③ MTHP が混在している場合のみ、充放電試験は問題なく行うことができた。リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドーブ液及び THF が混在している場合、充放電試験は異常な挙動を示した。
- ④ 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンは 80℃ 環境下において真空引きを行うことで完全に蒸発させることができる。
- ⑤ 正極の Li 化学ドーブによる容量回復が可能なドーブ液組成の中から、負極へのダメージが非常に少なく、極めて高いクーロン効率が達成できる組成が見出された。またドーブ液組成および洗浄工程における洗浄液は、ドーブ処理後の負極の充放電特製に大きな影響を与える。特に洗浄液に関しては従来の電解液でも使用される鎖状カーボネートの種類によっても特性が大きく変わることを確認した。

第一章 序論

第一節 リチウムイオン電池の劣化メカニズム

リチウムイオン電池の劣化メカニズムを解析することは多くの製品に需要があり、長年
の間研究されている。しかし、劣化を引き起こす副反応は非常に複雑であり、起こっている
全ての反応を把握することはできていない。そのため、電池の劣化における主要因となっ
ているメカニズムに焦点を当てて考察する。

電池の劣化は大きく分けて 2 つの要素により起こっていると考えられる。容量の低下と
出力の低下である¹⁾。容量の損失の主な原因は充放電の際、キャリアとなる正極内のリチウ
ムイオンが損失してしまうことにある²⁾。リチウムイオンが何らかの形で失われると、それ
に伴い、電極間を移動する電子の量も減少し、結果として電池から取り出せる容量も減少し
てしまう。出力低下は電池の内部抵抗増加の主な要因となっている。内部抵抗にはいくつかの
種類が存在する。その例を示すと、電極と集電体間の電子移動抵抗、電極内の電子移動抵抗、
電極内に存在するリチウムイオンとアニオンの移動抵抗、活物質と電解液間でのリチウム
イオンの移動抵抗 (電荷移動抵抗)、活物質内のリチウムイオンの拡散抵抗、電解液中のリ
チウムイオンとアニオンの移動抵抗など多数存在する。

第二節 リチウムイオン電池のリサイクル

現在、リチウムイオン電池は電気自動車など、大型用途への利用が拡大しており、それに
伴い、大型の電池の生産が増加している。しかし、電気自動車に利用されているリチウムイ
オン電池は定格容量の 80% (容量保持率 80%) に達した時点で寿命とされており、使用で
きなくなってしまう。しかし、リチウムイオン電池の正極には Co などのレアメタルが使
用されており、非常に高価である³⁾。そのため、寿命に達した電池のリサイクルに関する研
究が盛んに行われている⁴⁾。現在、リサイクルの方針として、電極の中からレアメタルを取
り出す、つまり材料として再利用する方法の確立が進められている。具体的には取り出した
電極を酸により溶かし、電解精錬することで成分ごとに金属を取り出す方法などが一般的
に行われている。しかし、その過程で Cl₂ など、環境に悪影響を及ぼす副産物が生成され
てしまう事、熱処理などの過程が必要となるため、コストがかかる事など多くの課題が存在
する⁴⁾。

第三節 リチウムのドーピング法

リチウムイオン電池は前節で述べたような問題が存在する。その問題を解決するために、使用済み正極材料に対して、リチウムイオンをドーピングし、正極の性能回復手法の開発を検討した。リチウムイオンを失った遷移金属酸化物 (LiTMO) に対し、リチウムイオンをドーピングすることで、正極の容量を回復することが期待できる。1996 年には Abe らによって lithium naphthalenide を用いたグラファイトへのケミカルドーピング手法が報告されている⁵⁾。本研究ではその手法を正極に対して適用した。ケミカルドーピングの原理は次の通りである。還元剤である lithium naphthalenide が電極材を還元する。その電荷補償としてリチウムイオンが電極の結晶構造中に挿入される。正極へのリチウムケミカルドーピングの反応を以下に示す。



これまでの研究で、キノン系のレドックスメディエーターを用いたリチウムドーピング液が検討されてきた。キノン系の酸化還元電位は一般的に 2~3 V vs Li/Li⁺ であり、酸化還元電位が約 4.2 V である正極材料の完全放電に理想的である⁶⁾。しかし、負極の共存下での使用は想定されておらず、フルセルに適用すると還元力が強すぎるため、負極も同時にリチウムドーピングを起こす可能性がある。その場合は、正極が放電状態にも関わらず負極が充電状態となり、セルが破綻する。したがって、正極のリチウムドーピングは可能だが、負極のリチウムドーピングは起こさない、適度な還元力を持つレドドーピング剤が必要になる。また、この従来研究は正極材の「粉末」に対してリチウムドーピングを行っており、正極に用いられる Al 集電体がリチオ化によって破壊される可能性は検討されておらず、Al 集電体存在下で適用可能かどうかは不明である。

第四節 本研究の目的

電気自動車などに利用されるリチウムイオン電池は定格容量の 80% に達した時点で安全性の問題から車載用電池として使用できなくなってしまう問題が存在する。電気自動車に搭載されている大型電池には Co などのレアメタルが多く使用されており⁷⁾、資源の回収・再利用が必要である。先行研究では固体法⁸⁾、電気化学法⁹⁾、水熱法¹⁰⁾、共晶熔融塩法¹¹⁾、イオンサーマル法¹²⁾などが、使用済み正極材料を再溶解・再利用するために提案されてきた。しかし、今後の正極の直接的なリサイクルの需要に対応するためには、より効率の良い常温プロセスを確立する必要がある。

そこで本研究では、第三節で述べたリチウムドープ液がリチウムイオンと電子を使用済み正極材料に供給しつつも、負極にはリチウムイオンのドープは起こさずに正極の比容量のみを回復させるリチウムイオン電池の非破壊リカバリー技術を開発した。この際、電極は実際の電極形態であることを重視し、集電体に塗布された電極として検討を行った。

第二章 リチウムイオン電池正極への選択的容量回復手法の検討

第一節 概要

本章では、フルセルにおいて、正極選択的にリチウムドープが可能であることを確認するため、使用済み電池を模擬したセルを構築し、容量回復検討を行った。まず、使用済み電池を模擬した二極式フラットセルにおいてリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を適応し、正極選択的にリチウムドープできることを検証した。続いて、使用済みラミネートセルにおいてリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を適応し、正極選択的にリチウムドープが可能であるか確認した。また、上記実験において、ドープ処理後、正常に充放電試験が回らないことが確認された。そこで、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液もしくは電極洗浄液 (MTHP、THF) を電池内に添加し、同様の充放電挙動を示すか確認した。さらに、リチウムドープ液の昇華、蒸発条件を確認するために、加熱環境、減圧環境における 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンの状態変化を調査した。

第二節 実験項

第一項 電極作製

活物質として NMC-111 (MX6, UMICORE Co., Japan)、導電助剤として acetylene black (AB, Li400, Denka Co., Ltd., Japan)、バインダーとして poly (vinylidene difluoride) (PVdF, #1100, Kureha Co., Japan) を 7 wt.% になるように、NMP (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd., Japan) に溶解させたものを用い、NMC111 : AB : PVdF = 93 : 3 : 4 (by weight) の割合で混合した。この溶液を自転公転ミキサー (ARE-310, THINKY Co., Japan) を用い、公転速度 2000 rpm で攪拌することで、スラリーが得られた。コーターを用いて、エッチング処理を施した厚さ 15 μm の Al 箔 (Hohsen Co., Japan) 上にスラリーをキャストして両面に塗工し、スクレーパーにてその塗工量を調節した。NMP を除去するために 100°C に加熱したホットプレートで仮乾燥させた。その後真空オーブンをを用いて 100°C、12 時間減圧乾燥させた。乾燥後、ロールプレス機 (HSTK-2022, Hohsen Co., Japan) で圧力をかけることで多孔度を調節した。その電極を 60×30 mm の大きさの長方形に切り抜いたものを正極として用いた。活物質として graphite、導電助剤として acetylene black (AB, Li400, Denka Co., Ltd., Japan)、バインダーとして 48.5 wt.% の styrene-butadiene rubber (SBR, TRD2001, JSR Co., Japan) 水分散液、分散剤として 1 wt.% sodium carboxymethylcellulose (CMC, DKS Co., WSC, Japan) 水分散液を適用

した。このとき、CMC は graphite、および AB の凝集を抑制するために添加した。上記の材料を graphite : AB : CMC : SBR = 95.7 : 0.5 : 1.8 : 2 (by weight) となるように調製した。この溶液を、自転公転ミキサーを用い、公転速度 1000 rpm で攪拌することで電極スラリーが得られた。コーターを用いて、厚さ 10 μm の Cu 箔 (Hohsen Co., Japan) 上にスラリーをキャストして両面に塗工し、スクレーパーにてその塗工量を調節した。水を除去するために 40°C に加熱したホットプレートで仮乾燥させた。その後真空オーブンをを用いて 80°C、12 時間減圧乾燥した。乾燥後、ロールプレス機 (HSTK-2022, Hohsen Co., Japan) で圧力をかけることで多孔度を調節した。その電極を 60 × 32 mm の大きさの長方形に切り抜いたものを負極として用いた。

第二項 リチウムドープ法

<リチウムドープ液の調製>

4-methyltetrahydropyran (MTHP, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan) に 1-Bromo-4-fluoronaphthalene (BFN, Tokyo Chemical Industry Co., Japan) を 1 mol dm⁻³ の濃度となるように溶解させた溶液に、1-Bromo-4-fluoronaphthalene と等モル量の金属リチウムを溶解させた溶液をリチウムドープ液として使用した。

<二極式フラットセルリチウムドープ処理>

使用済み電池を模擬するために、NMC-111 正極は 20% 充電を行い、初期状態から一部の Li を引き抜いた。Graphite 負極は 2 サイクル充放電試験を行い、電極表面に SEI 膜を形成させた。その後、それぞれの電極を DMC (LBG, Kishida Chemical Co.) で 3 回洗浄したのち、10 分間真空乾燥させた。真空乾燥後、Ar 雰囲気グローブボックス内で作用極として 20% 充電後 NMC-111 正極、対極として 2 サイクル充放電後 graphite 負極を使用しフルセルを構築した。また、セパレーターとしてポリプロピレン系微多孔膜 (P1F16, Asahi kasei Co., Japan) を 2 枚使用した。フルセルの中にリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液をスポイトで 10 滴添加し、リチウムドープを行った。リチウムドープは、平衡電位が確認されるまで行った。約 55 時間後電圧が一定となり、約 73 時間後に電極を取り出した。それぞれの電極を MTHP を用いて 4 回洗浄したのち、10 分間真空乾燥させた。

<ラミネートセルリチウムドープ処理>

使用済みラミネートセルの充放電試験を 3 サイクル行い、リチウムドープ処理前の容量を確認した。その後、ラミネートセルの端をハサミで切り、内部の電解液を取り出した。ラミネートセル内にフレッシュな電解液を 1.5mL 加え、洗浄後内部の電解液を取り出した。これらの電解液洗浄工程を 5 回繰り返した。その後、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を 10 mL 加えた。ラミネートセルの端を熱癒着し、24 時間リチウムドープを行った。24 時間後、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を取り出し、MTHP を用いて、ラミネートセル内部を洗浄した。洗浄は、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液の色が透明になるまで行った。その後、フレッシュな電解液を 1.5 mL 内部に加え、ラミネートセルの端を熱癒着した。

第三項 電気化学試験

<電気化学セル>

・フラットセル

Ar 雰囲気グローブボックス内でフルセルを構築した。セルとして HS フラットセル (Hohsen Co., Japan) を使用した。作用極としてリチウムドープ処理を行った NMC-111 正極、対極としてリチウムドープ処理を行った graphite 負極を使用した。また、セパレーターとしてポリプロピレン系微多孔膜を 2 枚使用し、電解液として、1 M LiPF₆ / EC : DEC = 3 : 7 (LBG, Kishida Chemical Co., Ltd., Japan) を使用した。

・ラミネートセル

・リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液、洗浄液 (MTHP、THF) 入りフルセル

上記のフラットセルに対して、さらにスポイトでリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を 3 滴加えたもの、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を 1 滴加えたもの、MTHP を 3 滴加えたもの、THF を 3 滴加えたものをそれぞれ作製した。

<充放電試験>

① 二極式フラットセル

ドープ処理後、フルセルを再構築し、充放電試験を行った。リチウムドープの有無、その

後の充放電サイクルにおける充放電容量の推移を調査した。測定装置として電気化学測定システム (VMP-300, Bio-Logic Science Instruments) を用いた。測定は OCV から 4.2 V に達するまで定電流定電圧条件で充電を行った。その後、セル電圧が 3.0 V に達するまで定電流条件で放電を行った。1 C の電流値を 160 mA g^{-1} と定義し、0.1 C の条件で合計 3 サイクル充放電試験を行った。

② ラミネートセル

ドープ処理後、充放電試験を行い、リチウムドープの有無、その後の充放電サイクルにおける充放電容量の推移を調査した。測定装置として電気化学測定システムを用いた。測定は OCV から 4.2 V に達するまで定電流定電圧条件で充電を行った。その後、セル電圧が 3.0 V に達するまで定電流条件で放電を行った。1 C の電流値を 180 mA g^{-1} と定義し、0.1 C の条件で合計 3 サイクル充放電試験を行った。

③ リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液、洗浄液 (MTHP、THF) 入りフルセル

ドープ処理後の電極を用いたセルにおける初回充電容量の異常値の原因を調査するため、フルセルにリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液または、洗浄液 (MTHP、THF) を添加し、充放電試験を行った。フルセル中の電解液は、スポイトで 3 滴添加した。リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液及び、洗浄液はスポイトで 3 滴または 1 滴添加した。測定装置として電気化学測定システムを用いた。測定は OCV から 4.2 V に達するまで定電流定電圧条件で充電を行った。その後、セル電圧が 3.0 V に達するまで定電流条件で放電を行った。1 C の電流値を 160 mA g^{-1} と定義し、0.1 C の条件で合計 3 サイクル充放電試験を行った。

<1-ブロモ-4-フルオロナフタレンの蒸発条件の調査>

リチウムドープ処理後、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を完全に電極表面から除くため、1-ブロモ-4-フルオロナフタレンを加熱、真空引きを行うことで、蒸発させることを検討した。容器に 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンを約 0.1g 添加し、50°C または 80°C まで加熱し、一晚真空引きをした。比較として、常温環境下、真空状態における 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンの昇華性も調査した。

第三節 結果と考察

第一項 充放電試験

① 二極式フラットセル

Fig. 1 (a) に NMC-111 正極を 20% 充電した際の正極ハーフセルの充放電試験の結果を示す。また、Fig. 1 (b) に graphite 負極を 2 サイクル充放電した際の負極ハーフセルの充放電試験の結果を示す。これらの試験を行った結果、容量が初期状態から 20% 損失した NMC-111 正極及び、SEI 膜が形成された graphite 負極が得られた。Fig. 1 (c) に作用極として 20% 充電後の NMC-111 正極、対極として 2 サイクル充放電後の graphite 負極を使用したフルセルの充放電試験の結果を示す。初回充電容量は 126 mAh g^{-1} であった。 160 mAh g^{-1} に対して約 80% の初回充電容量を示し、正極の容量が初期状態から 20% 損失していることが確認された。また、Fig. 1 (d) にリチウムドープ処理後のフルセルの充放電試験の結果、Fig. 1 (e) に作用極として pristine NMC-111 正極、対極として pristine graphite 負極を使用したフルセルの充放電試験の結果を示す。初回充電容量はそれぞれ 162 mAh g^{-1} 、 158 mAh g^{-1} であった。リチウムドープ処理後のフルセルは pristine 電極を用いた際のフルセルの初回充電容量と同等であったことから、pristine NMC-111 に含まれるリチウムイオンと同程度の量のリチウムイオンがドープされたと考えられる。これらの結果から、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を用いることにより、フルセルにおいて正極選択的にリチウムドープできることが確認された。

② ラミネートセル

Fig. 2 (a) に使用済みラミネートセルの充放電試験の結果を示す。初回充電容量は 125 mAh g^{-1} であった。 180 mAh g^{-1} に対して約 69% の初回充電容量を示し、正極の容量が初期状態から損失していることが確認された。また、Fig. 2 (b) にリチウムドープ処理後のラミネートセルの充放電試験の結果を示す。初回充電容量は 503 mAh g^{-1} であり、ドープ処理前の充電容量と比較して異常な値が確認された。充電直後の電圧の急激な上昇は、残留リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドが分解された過電圧であると考えた。また、その後電圧が停滞している間は、1-ブロモ-4-フルオロナフタレンが、電池内でシャトリングし、容量が過剰にみられたと考えられる。さらに、その後電圧が 4.2V まで上昇している時の容量は、リチウムイオンの移動による容量及び、1-ブロモ-4-フルオロナフタレンの分解反応とシャトリングが複合的に起こっていると考えられる。リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニド

ドープ液が電池内に存在する際、同様の反応が確認されるか調査するために、フルセルに対して上記ドープ液を添加し、充放電試験を行った。

③ リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液、洗浄液 (MTHP、THF) 入りフルセル

ドープ処理後の電極を用いたセルにおける初回充電容量の異常値の原因を調査するため、フルセルにリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を添加し、充放電試験を行った。比較として、フルセルに洗浄液 (MTHP、THF) を添加し、同様の試験を行った。Fig. 3 (a)、(b) にリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液をスポイトで 3 滴加えたもの及び、1 滴加えたものの充放電試験の結果を示す。これらの結果から、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液が電池内に混在している場合、シャトリング反応が継続し、初回充電容量が異常な値となることが確認された。また、Fig. 3 (c)、(d) に MTHP を 3 滴加えたもの及び、THF を 3 滴加えたものの充放電試験の結果を示す。MTHP が電解液と同程度混在している場合、電解液のみを用いた場合と同程度の容量が確認された。一方で、THF が電解液と同程度混在している場合、大きな不可逆容量が確認された。また、充電曲線も電解液のみを用いた場合と比較して異なり、副反応が進行した可能性が考えられる。これらの結果から、リチウムドープ処理後、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を完全に除去する必要があることが確認された。また、洗浄液は MTHP を用いることで、充放電試験に影響を及ぼさないことが確認された。

第二項 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンの蒸発条件の調査

リチウムドープ処理後、1-ブロモ-4-フルオロナフタレンを完全に除去するために、加熱、真空引きを行うことで、蒸発させることを検討した。Fig. 4 (a)、(b) はそれぞれ真空環境化、約 17 時間後の 50℃ に加熱した 1-ブロモ-4-フルオロナフタレン及び、80℃ に加熱した 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンの様子である。50℃ に加熱した場合、1-ブロモ-4-フルオロナフタレンの液滴は容器の下に溜まっており、80℃ に加熱した場合の方が蒸発しやすいことが確認された。また 80℃ に加熱したものは、容器の上部に液滴が確認されたため、口の広い容器に変えて、同様の実験を行った。その時の様子を Fig. 4 (c) に示す。約 0.1 g の 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンは、約 17 時間後完全に蒸発した。また、比較として、常温環境下、約 17 時間真空引きした際の結果を Fig. 4 (d) に示す。常温において、真空引きをした場合でも 1-ブロモ-4-フルオロナフタレンは昇華しないことが確認された。これらの結果

から、1-ブロモ-4-フルオロナフタレンは 80°C 環境下において真空引きを行うことで完全に蒸発させることができることが確認された。

第四節 まとめ

本章ではフルセルにおいて、正極選択的にリチウムドープが可能であることを確認するため、使用済み電池を模擬したセルを構築し、容量回復検討を行った。二極式フラットセルにおいてリチウムドープ処理を行なった場合、初回充電容量は 162 mAh g⁻¹ 確認された。この結果から、フルセルにおいて正極選択的にリチウムドープできることが確認できた。また、ラミネートセルにおいてリチウムドープ処理を行った場合、電池内でリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドのシャトリングが起こり、容量が過剰に見られた。これらの結果は、リチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドドープ液を電池内に添加し、充放電試験を行った際の結果からも裏付けられる。これらの結果から、適切なリチウム-1-ブロモ-4-フルオロナフタレニドの除去方法を確立する必要があることが示唆された。また、MTHP が電池内に電解液と同程度混在していた場合においても、充放電が可能であったことから、リチウムドープ処理後の洗浄液は MTHP を用いる。さらに、リチウムドープ処理後、1-ブロモ-4-フルオロナフタレンを完全に除去するために、加熱、真空引きを行うことで、蒸発させることを検討した。実験結果より、1-ブロモ-4-フルオロナフタレンは 80°C 環境下において真空引きを行うことで完全に蒸発させることができることが確認された。

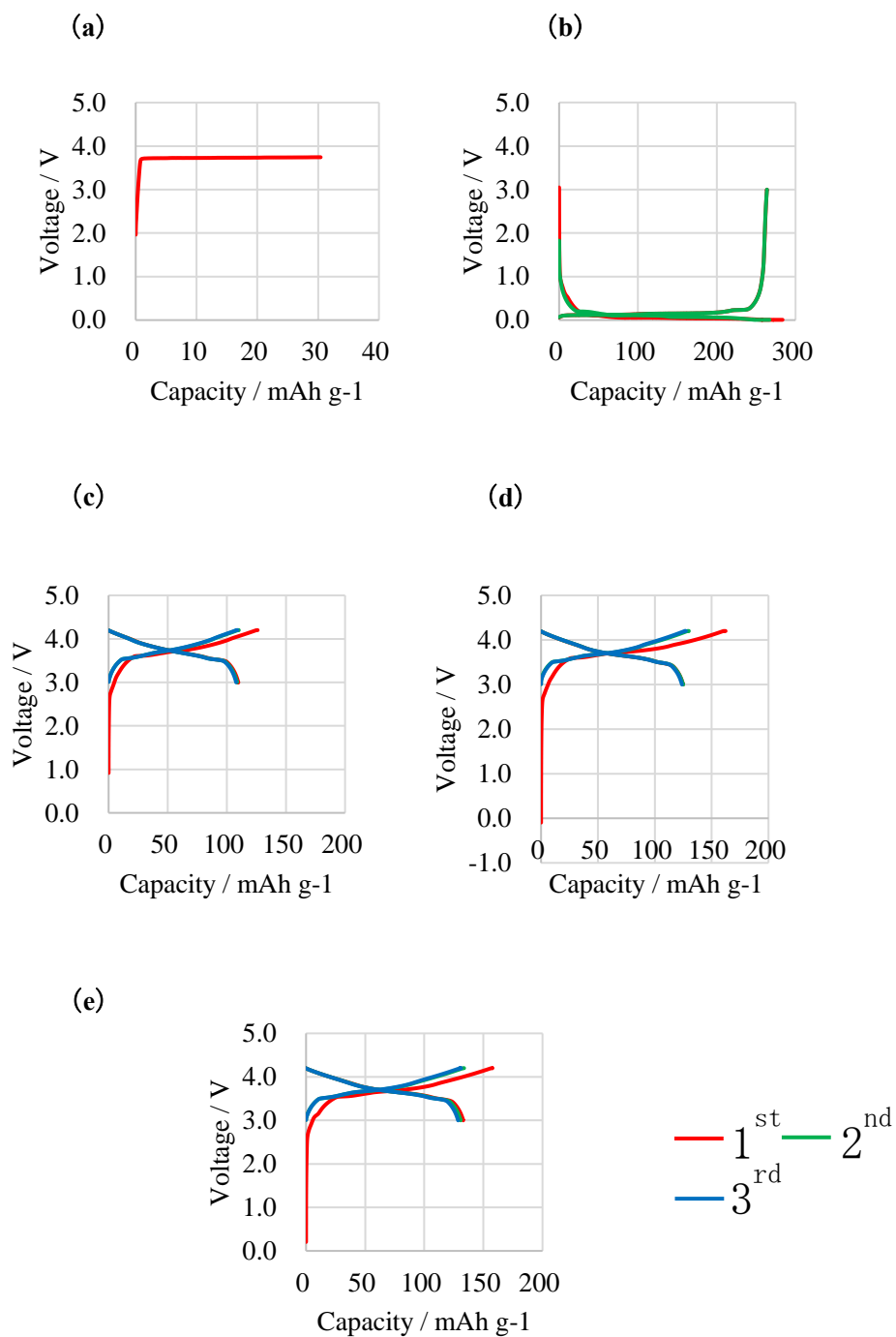


Fig. 1 (a) NMC-111 cathode half-cell 20% charge curve. (b) Graphite anode half-cell charge-discharge curve. (c) Full cell charge-discharge curve. (d) Charge-discharge curve of full cell after doping process. (e) Charge-discharge curve of a full cell with pristine electrode.

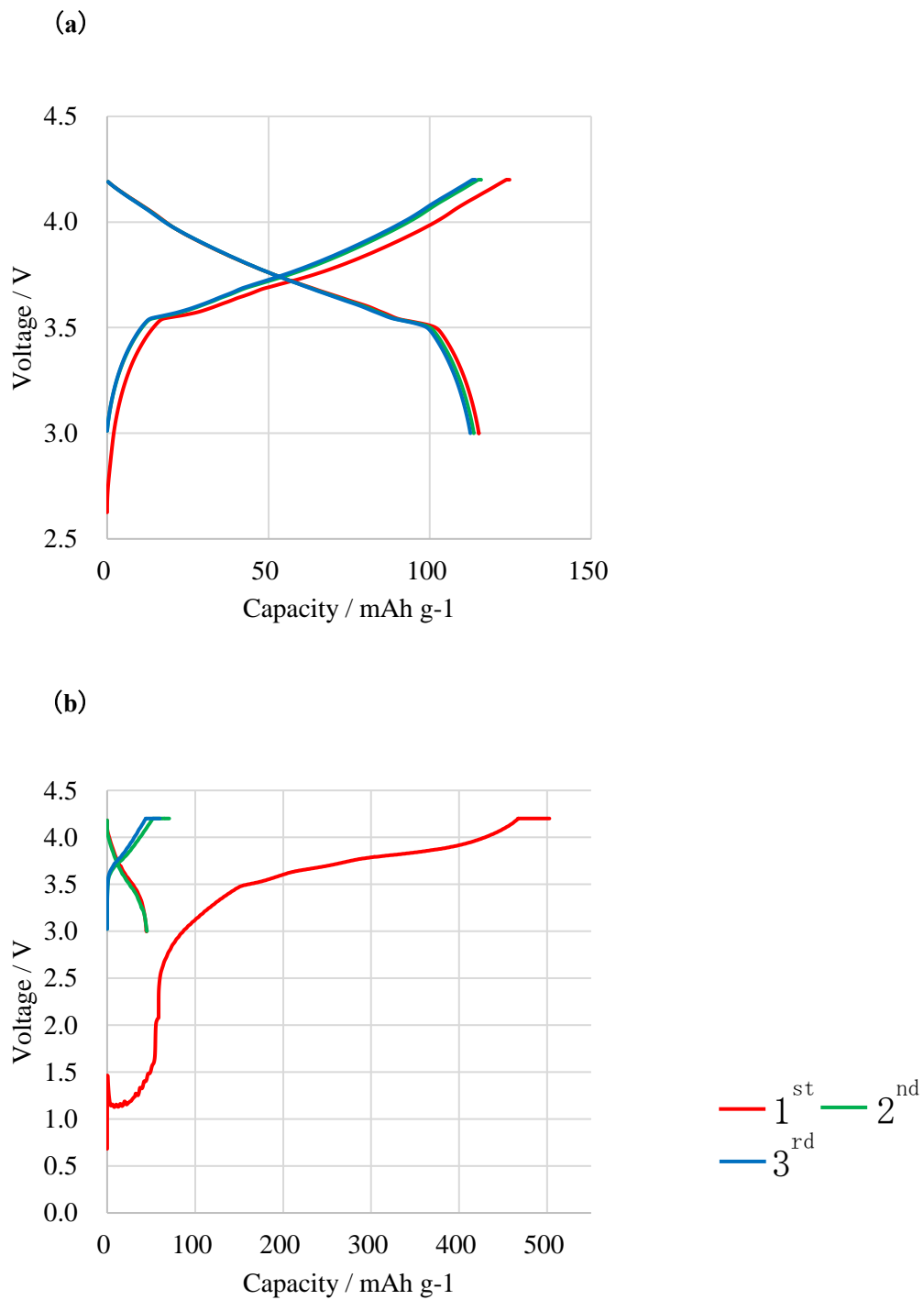


Fig. 2 (a) Charge-discharge curve of used laminated cells. (b) Charge-discharge curve of laminated cell after doping process.

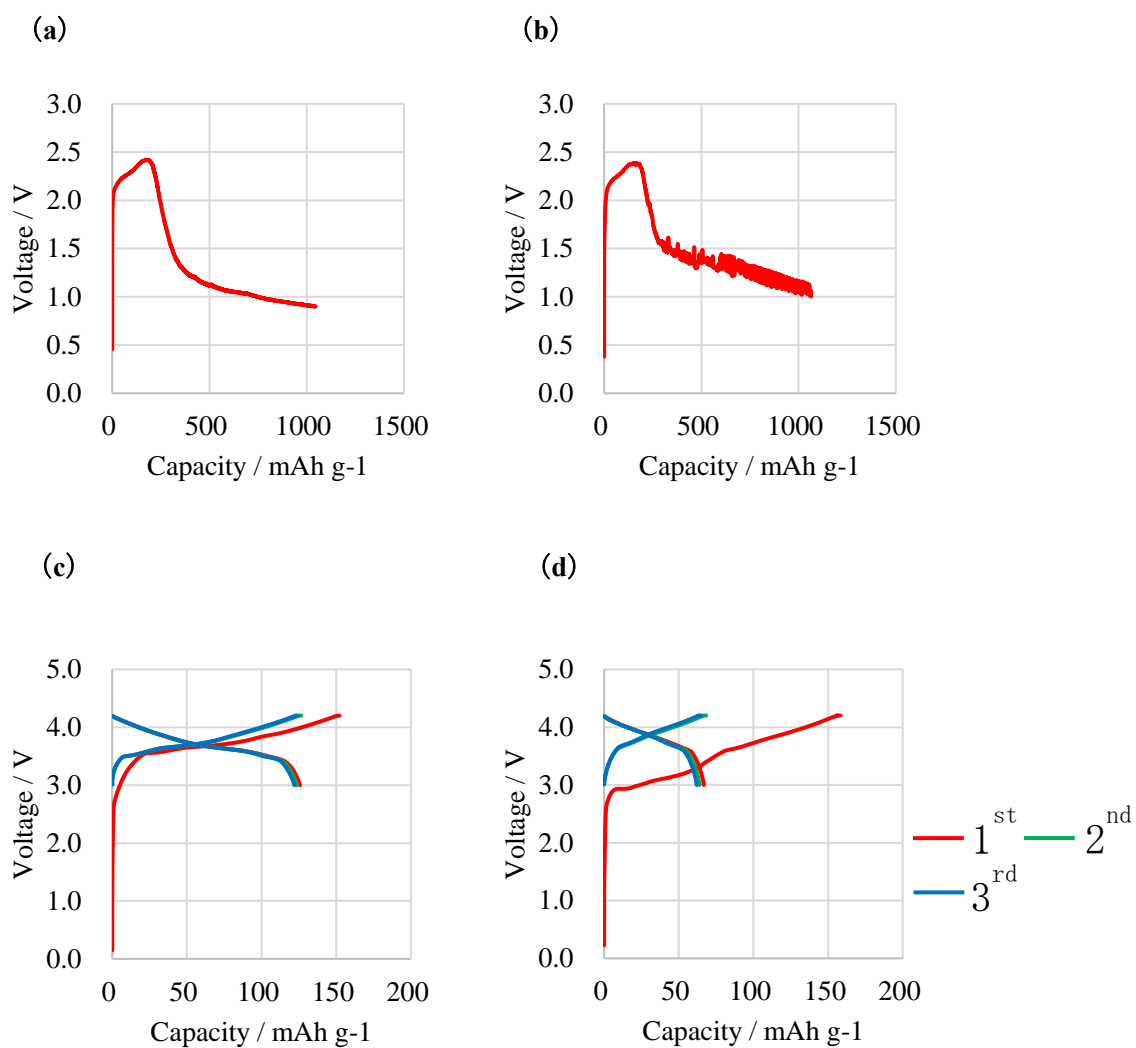


Fig. 3 (a) Charge curve of a full cell with 3 drops of doping solution mixed in. (b) Charge curve of a full cell with 1 drops of doping solution mixed in. (c) Charge-discharge curve of a full cell with 3 drops of MTHP mixed in. (d) Charge-discharge curve of a full cell with 3 drops of THF mixed in.

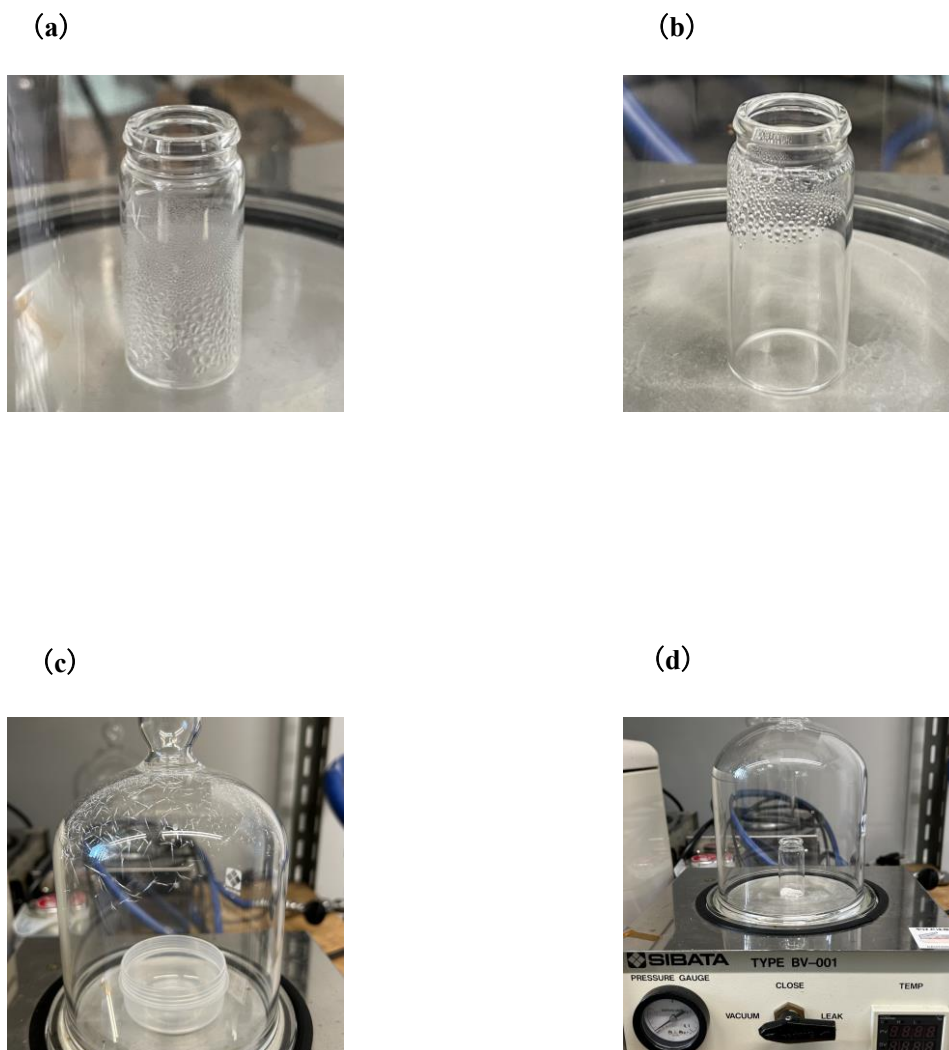


Fig. 4 (a) 1-Bromo-4-fluoronaphthalene after about 17 hours at 50°C, under vacuum . (b), (c) 1-Bromo-4-fluoronaphthalene after about 17 hours at 80°C, under vacuum (d) 1-Bromo-4-fluoronaphthalene after about 17 hours at room temperature and under vacuum.

第三章 再生処理プロセスの負極に対する影響の検討

第一節 概要

本章では、前章までに見出した化学的ドーピング法による容量回復手法において、負極に対する影響調査に取り組んだ。実際の運用においては、開口されたフルセルに対してドーピング液を添加し回復操作を行うため、必然的に負極もドーピング液に晒されることになる。すなわち正極に対して有効であったドーピング液組成が負極においては、例えば SEI 皮膜の崩壊や、活物質の構造崩壊など悪影響を与える可能性はゼロではない。このことから、両電極にとって最良の形となる組成検討、ドーピング手法から洗浄手段を構築する必要がある。ここでは特にドーピング液の組成とドーピング処理後の洗浄に用いる洗浄液の 2 点に注目して負極への影響を確認した。本検討によって見出されたことは主に下記①②である。

- ① 正極の Li 化学ドーピングによる容量回復が可能なドーピング液組成の中から、負極へのダメージが非常に少なく、極めて高いクーロン効率が達成できる組成が見出された。
- ② ドーピング液組成および洗浄工程における洗浄液は、ドーピング処理後の負極の充放電特製に大きな影響を与える。特に洗浄液に関しては従来の電解液でも使用される鎖状カーボネートの種類によっても特性が大きく変わることを確認した。

第二節 実験項

検討する負極は回復操作を行う劣化セルを解体して取り出したものを使用した。劣化セルは単相ラミネートセルであり、サイクル劣化の手順は前章の 3 項と同様である。セル解体したのち、負極を取り出し、残存電解液除去のため DMC による洗浄を行い、ドライルーム内で 60°C 減圧乾燥を 24 時間行った。乾燥後の電極は 12mm φ のサイズに打ち抜き、評価用電極とした。

<検討の方針>

・正極Liドーピングにおけるプロセスは以下のようにになっている。

①セル開口	②電解液廃棄	③ドーピング液添加 (回復操作)	④ドーピング液廃棄, 溶媒洗浄	⑤電解液添加 ~再構築
-------	--------	------------------	-----------------	-------------

・ここで③ドーピング液の添加, ④溶媒洗浄, ⑤再構築 (新規に電解液添加) の各段階において下記のような影響が負極で考えられる。

- ①：ドーピング液溶媒であるナフタレン系溶媒による、負極SEIの剥離、溶解作用
- ②：ドーピング液除去効果が最も高いMTHP溶媒や、検討電解液とは異なる溶媒 (例えば検討電解液は EC : DMC系であるのに対し、洗浄溶媒は異なる鎖状カーボネート溶媒を用いる等) を使用することによる SEI への影響。
- ③新規電解液を添加することによって EC 等の環状カーボネートと負極が反応し被膜形成、それに伴う負極側の抵抗増大。

今回は上記操作の影響について検討した。〈セル構成〉

評価に用いたセルは HS 型フラットセルを使用し、金属 Li を対極に用いた負極ハーフセルを作製することで、上記操作後の負極単独の特性を確認した。

第三節 結果

実施した試験に関する処理操作表と、充放電特性のデータを示す。

実施検討 1～11 が、それぞれ表 1～11 のデータと対応している。

また確認された結果について、実施検討ごとに以下まとめる（表番号は検討番号と一致）。

〈実施検討 1〉ドープ液処理，MTHP 洗浄による影響

ドープ処理後，洗浄を MTHP のみで実施した検討である。

Ref（解体後，再注液のみで処理なし）と比較し，検討系は初回充放電特性，2nd サイクル特性はほぼ同等になっているが，MTHP のみによる洗浄では 2nd サイクルでもクーロン効率は最大で 95%程度にとどまった。

〈実施検討 2〉ドープ液処理，カーボネート溶媒洗浄による影響

ドープ処理後，洗浄をカーボネート溶媒のみで（DMC，EMC，DEC の 3 種）実施した検討である。

初回及び 2nd サイクルでのクーロン効率の順位は，DMC 溶媒による洗浄＞DEC 溶媒による洗浄＞EMC 溶媒による洗浄の順となった。再現性も確認されており，カーボネート溶媒への依存性がみられた。

〈実施検討 3〉ドープ液処理，カーボネート溶媒/MTHP 混合溶媒洗浄による影響 1

ドープ処理後，洗浄をカーボネート溶媒と MTHP の 1：1 混合液で（カーボネート溶媒は DMC，EMC，DEC の 3 種）実施した検討である。

EMC/MTHP 混合溶媒が非常に良好なクーロン効率を発現する結果となった。

DEC，EMC は MTHP を併用することで，単独での使用よりもクーロン効率は改善された。

一方，DMC/MTHP は単独と同等である。

→負極洗浄には MTHP 単独よりもカーボネート溶媒の併用 or カーボネート溶媒単独が有効と考えられる。

<実施検討4> ドープ液処理，カーボネート混合溶媒洗浄による影響1

ドープ処理後，洗浄を EC 混合カーボネート溶媒（3：7比）で実施した検討である。

EC+DEC が良好であるが，MTHP 混合溶媒よりも若干クーロン効率は低くなるため，洗浄能力としては不足であると考えられる。また EC なしの方が DMC，DEC の場合良好。よって EC 含有すると，負極の洗浄においては MTHP よりも不利である。（負極のクーロン効率が低下する）これは EC が洗浄後に電極に残っているため，再セル構築後の充放電で EC 分解が発生している可能性も考えられる。これはより大きなセル（500mAh 以上）にて抵抗測定評価を実施する等で，より明確に理解できるものと思われる。

<実施検討5> ドープ液処理，カーボネート混合溶媒洗浄による影響2

実施検討4にて，EC 混合比を 1：1 に変更した検討である。

EC：鎖状カーボネートで，より EC を多くした検討。EMC に関しては EC が増加することでクーロン効率の低下がみられる。DMC と DEC は同等である。

<実施検討6> ドープ液処理，カーボネート混合溶媒洗浄による影響3

実施検討4，5にて，EC 混合比を 2：8 に変更した検討である。

この実験では実施検討4と5よりも EC を減らした場合の検討となっている。いずれの鎖状カーボネート系でも特性がクーロン効率は検討4や5よりも改善する。よって EC の残存～追加分解が生じている可能性が高いことがわかる。

<実施検討7> ドープ液処理，カーボネート混合溶媒/MTHP 混合溶媒洗浄による影響

ドープ処理後，洗浄を MTHP+EC 混合カーボネート溶媒で実施した検討である。

EC 含有カーボネート混合溶媒と MTHP 混合溶媒のちょうど間の特性となる。よって MTHP が共存しても EC の電極上の残存は解消しきれない様子で，やはり EC が追加で電気化学分解されている可能性がある。EC 共存の場合 MTHP があっても効率改善には至らない。

<実施検討8> ドープ液処理，電解液洗浄による影響

ドープ処理後，洗浄を電解液（1.0M LiPF₆ EC/DEC=3:7）で実施した検討である。

電解質塩を含有すると容量が 10%ほど低下し，効率も DEC 単独と比較して 3%以上低

下する。(上記に洗浄液操作では、ここまで大きく容量が低下する結果は得られなかった。) このことから処理操作としては最も簡易的である電解液での洗浄は、有効性が高くないことを確認した。

＜実施検討9＞ドープ液処理，電解液＋添加剤洗浄による影響

ドープ処理後，洗浄を電解液＋VC添加剤1 wt.%で実施した検討である。

電解液単独よりも効率は回復し，容量も大幅に改善され良好である。よってVC添加剤には容量低下抑制効果があるものと考えられる。一方，クーロン効率はカーボネート溶媒単独，MTHP併用の水準には至らない。

＜実施検討10＞ドープ液処理，カーボネート溶媒/MTHP混合溶媒洗浄による影響3

実施検討3の結果から，最も期待できる鎖状カーボネート/MTHP混合溶媒の最適組成の検討を行った。ここではMTHPが多い場合の検討結果（カーボネート溶媒/MTHP=3:7）である。混合比率が等量であった検討3の場合よりも容量が若干少ないものの，効率は同等となっている。

＜実施検討11＞ドープ液処理，カーボネート溶媒/MTHP混合溶媒洗浄による影響2

検討3の結果から，最も期待できる鎖状カーボネート/MTHP混合溶媒の最適組成の検討。MTHPが少ない場合の検討結果（カーボネート溶媒/MTHP=7:3）である。

容量，効率ともに等量混合の検討3よりも良好な結果を示しており，全検討中で最も良好な特性を示した。現状では洗浄溶媒として最適組成である。また鎖状カーボネートの種類を選ばず同等に特性が良好である。

第四節 まとめ

ドープ液による容量回復処理を正極に実施し，セル再構築する際に，対極となる負極が，その洗浄液の組成から受けると考えられる影響について，ポイントごとにまとめると以下のようなになる。

＜鎖状カーボネート単独＞

- ・基準データとして特性評価. DMC が最も良く, 次いで DEC, EMC となる.
- ・EMC 単独は他の 2 種と比べて特性が大きく劣る. (クーロン効率が 2%以上低い)

<EC 添加>

- ・入れる量が多いほど容量, 効率ともに低下. 残存で負極上で電気分解されると思われる.
- ・MTHP を併用しても除去しきれず, 効率は改善の効果なし.

<電解液洗浄>

- ・容量, 効率ともに大きく低下. 塩が悪影響なのかは不明.
- ・添加剤で若干低下率は改善されるが他の洗浄溶媒の特性結果に至らない.

<鎖状カーボネート+MTHP>

- ・容量, 効率ともに最も良好.
- ・比率は MTHP が少ないほうが良好. 鎖状カーボネート : MTHP = 7 : 3 で最適.
- ・この組成の場合, 鎖状カーボネートの種類は選ばず良好である.

※黒鉛負極への影響が最も少ない洗浄溶媒は鎖状カーボネート : MTHP = 7 : 3 である.

本項では、正極への単独化学ドープ処理によって容量回復操作を行う際、セル中に共存する負極への影響を最小限にとどめる洗浄液、ドープ液、操作手順を見出すための検討を実施した。上記のまとめの通り MTHP による洗浄効果は大きく、佐城カーボネートとの組み合わせによって現状、最適組成を見出すに至った。しかしながら今回の検討では、全体を通じて小型コインセルでの実施にとどまっており、セル再利用の判断材料として重要な DCIR 特性をはじめとする抵抗成分の解析については、やはり数 Ah クラスの実セルで精緻な解析を実施する必要がある。

Table 1 (a) Protocol for capacity recovery operation 1, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

ドライルーム内		グローブボックス			
セル解体～剥離	洗浄，一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル (劣化セル，残存 80%，60°Cサイク ル後)	DMC	BFN	BFN	MTHP	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	6回	
2(Ref)					

負極の充放電特性							
セル (hohsen)	初回放電容量 (Li挿入) /mAh/g	初回充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%		2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	297	241	80.9		254	230	90.3
2	307	260	84.6		251	239	95.2
3	300	264	88.1	Ref	260	252	96.8

Table 2 (a) Protocol for capacity recovery operation 2, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄，一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル (劣化セル，残存 80%，60°Cサイク ル後)	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	カーボネート溶媒 DMC	
2			浸漬24h	カーボネート溶媒 DEC	
3			浸漬24h	カーボネート溶媒 EMC	

負極の充放電特性							
セル (hohsen)	初回放電容量 (Li挿入) /mAh/g	初回充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%		2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	298.5	269.6	90.3		270.6	266.2	98.4
	293.2	263.1	89.7		256.0	251.2	98.1
2	328.7	276.8	84.2		273.5	268.7	98.2
	313.2	265.2	84.7		263.9	256.4	97.2
3	314.9	254.1	80.7		241.2	227.2	94.2
	308.2	254.6	82.6		253.3	239.2	94.4

Table 3 (a) Protocol for capacity recovery operation 3, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄，一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	DMC + MTHP (1 : 1 v/v)	
2				DEC + MTHP (1 : 1 v/v)	
3				EMC + MTHP (1 : 1 v/v)	

セル (hohsen)	負極の充放電特性						
	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%		2nd 放電容量 (Li挿入)	2nd 充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%
1	304.5	270.0	88.7		270.8	264.4	97.6
	300.4	259.0	86.2		258.2	251.8	97.6
2	292.1	257.0	88.0		252.6	244.0	96.6
	319.0	265.2	83.1		268.5	254.8	94.9
3	294.3	269.0	91.4		264.1	261.8	99.1
	303.4	277.2	91.4		272.2	270.3	99.3

Table 4 (a) Protocol for capacity recovery operation 4, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄，一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	EC + DMC (3 : 7 v/v)	
2				EC + DEC (3 : 7 v/v)	
3				EC + EMC (3 : 7 v/v)	

セル (hohsen)	負極の充放電特性						
	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%		2nd 放電容量 (Li挿入)	2nd 充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%
1	298.4	254.4	85.3		257.9	247.6	96.0
2	306.0	258.9	84.6		265.1	256.1	96.6
3	298.4	254.4	85.3		273.8	268.5	98.1
4	306.0	258.9	84.6		259.3	253.8	97.9
5	297.6	270.9	91.0		273.0	265.7	97.3
6	296.1	267.7	90.4		271.1	265.0	97.7

Table 5 (a) Protocol for capacity recovery operation 5, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄，一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	EC + DMC (1 : 1 v/v)	
2				EC + DEC (1 : 1 v/v)	
3				EC + EMC (1 : 1 v/v)	

負極の充放電特性							
セル (hohsen)	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%		2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	295.13	268.1	90.8		270.65	264.04	97.6
2	279.22	253.61	90.8		255.32	249.37	97.7
3	292.81	277.08	94.6		269.39	266.56	98.9
4	295.66	269.33	91.1		271.22	265.52	97.9
5	307.19	260.15	84.7		249.71	238.13	95.4
6	315.95	266.67	84.4		258.68	245.85	95.0

Table 6 (a) Protocol for capacity recovery operation 6, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄，一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	EC + DMC (2 : 8 v/v)	
2				EC + DEC (2 : 8 v/v)	
3				EC + EMC (2 : 8 v/v)	

負極の充放電特性							
セル (hohsen)	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%		2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	292.58	271.9	92.9		273.85	268.64	98.1
2	295.85	267.82	90.5		268.57	263.05	97.9
3	288.68	273	94.6		271.93	269.54	99.1
4	289.29	270.01	93.3		269.17	266.8	99.1
5	288.59	269.24	93.3		269.19	266.07	98.8
6	291.99	272.21	93.2		272.72	269.38	98.8

Table 7 (a) Protocol for capacity recovery operation 7, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄, 一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	EC + DMC+MTHP (6 : 7 : 7 v/v)	
2				EC + DEC+MTHP (6 : 7 : 7 v/v)	
3				EC + EMC+MTHP (6 : 7 : 7 v/v)	

セル (hohsen)	負極の充放電特性						
	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%		2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	300.0	271.3	90.4		271.1	264.8	97.7
2	300.0	257.6	85.9		262.8	254.6	96.9
3	302.0	273.0	90.4		276.0	269.8	97.7
4	300.0	269.3	89.8		273.7	267.3	97.7
5	304.0	273.9	90.1		276.3	270.4	97.9
6	291.0	260.2	89.4		261.9	255.0	97.4

Table 8 (a) Protocol for capacity recovery operation 8, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄, 一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	1M LiPF6+EC:DEC / 3:7	
2					

セル (hohsen)	負極の充放電特性						
	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%		2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	310.05	256.86	82.8		262.71	248.24	94.5
2	303.21	257.82	85.0		251.73	240.06	95.4
3	288.82	261.94	90.7		264.52	258.11	97.6
4	297.23	265.44	89.3		266.96	259.33	97.1

Table 9-1 (a) Protocol for capacity recovery operation 8, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄, 一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7+VC 1wt%
1			浸漬24h	1M LiPF6+EC:DEC / 3:7+VC 1wt%	
2					

負極の充放電特性						
セル (hohsen)	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%	2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	302.68	265.42	87.7	274.69	265.97	96.8
2	297.93	262.5	88.1	272.29	263.67	96.8
3	296.73	265.86	89.6	273.95	266.1	97.1
4	296.73	267.93	90.3	291.82	267.93	91.8

Table 9-2 (a) Protocol for capacity recovery operation 9, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄, 一時保管	共洗い	ドーブ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7+VC 1wt%
1			浸漬24h	1M LiPF6+EC:DEC / 3:7+VC 1wt%	
2					

負極の充放電特性						
セル (hohsen)	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%	2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	302.68	265.42	87.7	274.69	265.97	96.8
2	297.93	262.5	88.1	272.29	263.67	96.8
3	296.73	265.86	89.6	273.95	266.1	97.1
4	296.73	267.93	90.3	291.82	267.93	91.8

Table 10 (a) Protocol for capacity recovery operation 10, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄, 一時保管	共洗い	ドープ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	DMC + MTHP (3 : 7 v/v)	
2				DEC + MTHP (3 : 7 v/v)	
3				EMC + MTHP (3 : 7 v/v)	

セル (hohsen)	負極の充放電特性					
	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%	2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	303.7	271.1	89.3	266.3	260.2	97.7
2	302.2	257.3	85.1	257.1	250.1	97.3
3	298.3	263.8	88.4	254.1	244.9	96.4
4	299.7	266.1	88.8	255.3	245.3	96.1
5	294.7	269.9	91.6	263.8	261.8	99.2
6	295.1	271.1	91.9	268.8	266	99.0

Table 11 (a) Protocol for capacity recovery operation 11, (b) Charge-discharge performance of graphite anode after operation

セル解体～剥離	洗浄, 一時保管	共洗い	ドープ処理	洗浄液	再構築
ラミネートセル	DMC	BFN	BFN	洗浄液除去	注液 1M LiPF6+EC:DEC / 3:7
1			浸漬24h	DMC + MTHP (7 : 3 v/v)	
2				DEC + MTHP (7 : 3 v/v)	
3				EMC + MTHP (7 : 3 v/v)	

セル (hohsen)	負極の充放電特性					
	初回放電容量 (Li挿入)	初回充電容量 (Li脱離)	クーロン効率%	2nd 放電容量 (Li挿入) /mAh/g	2nd 充電容量 (Li脱離) /mAh/g	クーロン効率%
1	312.1	290.1	93.0	286.6	281.2	98.1
2	308.9	288.9	93.5	287.5	282.3	98.2
3	300.3	279.6	93.1	278.8	273.1	98.0
4	299.7	269.6	90.0	267.9	262.3	97.9
5	302.2	276.3	91.4	275.5	273.7	99.3
6	305.9	273.9	89.5	272.1	269.1	98.9

参考文献

- 1) K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogstrom, T. Laurila, M. Nisula, K. Vuorilehto, "Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures", *Appl. Energy*, **154** (2015) 160
- 2) M. Broussely, Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, "Main aging mechanisms in Li ion batteries", *J. Sources*, **146** (2005) 90
- 3) Li Li, Jing Ge, Feng Wu, Renjie Chen, Shi Chen, Borong Wu, "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", *J. Hazard. Mater.*, **176** (2010) 288
- 4) J. Ordoñez, E.J.Gago, A.Girard, "Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **60** (2016) 195
- 5) T.Abe, Y.Mizutani, T.Tabuti, K.Ikeda, M.Asano, T.Harada, M.Inaba, Z.Ogumi, "Intercalation of lithium into natural graphite flakes and heat-treated polyimide films in ether-type solvents by chemical method" *JOURNAL OF POWER SOURCES*, **68**, (1997), 216-220
- 6) Kyusung Park, Jiuling Yu, Jaelyn Coyle, Qiang Dai, Sarah Frisco, Meng Zhou, Anthony Burrell "Direct Cathode Recycling of End-Of-Life Li-Ion Batteries Enabled by Redox Mediation", *ACS Sustainable Chem. Eng*, **9** (2021) 8214
- 7) 小久見善八, "リチウムイオン電池", オーム社, (2008)
- 8) Shi Chen, Tao He, Yun Lu, Yuefeng Su, Jun Tian, Ning Li, Gang Chen, Liying Bao, Feng Wu, "Renovation of LiCoO₂ with outstanding cycling stability by thermal treatment with Li₂CO₃ from spent Li-ion batteries" *JOURNAL OF POWER SOURCES*, **8**, (2016), 262-227.
- 9) Tairan Yang, Yiqi Lu, Liurui Li, Dayang Ge, Heng Yang, Weinan Leng, Hui Zhou, Xu Han, Nolan Schmidt, Michael Ellis, Zheng Li, "An Effective Relithiation Process for Recycling Lithium-Ion Battery Cathode Materials", *Advanced Energy Materials*, **4** (2019) 15

- 10) Yang Shi, Gen Chen, Fang Liu, Xiujun Yue, Zheng Chen," Resolving the Compositional and Structural Defects of Degraded $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ Particles to Directly Regenerate High-Performance Lithium-Ion Battery Cathodes", *ACS Energy Lett*, **3**, (2018), 1683-1692
- 11) Yang Shi, Minghao Zhang, Ying Shirley Meng, Zheng Chen," Ambient-Pressure Relithiation of Degraded $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) via Eutectic Solutions for Direct Regeneration of Lithium-Ion Battery Cathodes", *Advanced Energy Materials*, **9**, (2019), 49.
- 12) Tao Wang, Huimin Luo, Yaocai Bai, Jianlin Li, Ilias Belharouak, Sheng Dai," Direct Recycling of Spent NCM Cathodes through Ionothermal Lithiation", *Advanced Energy Materials*, **10**, (2020)